

fr2925045/pn

L1 ANSWER 2 OF 2 WPINDEX COPYRIGHT 2010 THOMSON REUTERS on STN
ACCESSION NUMBER: 2009-K61890 [200947] WPINDEX
TITLE: Glycerol-based product used in the manufacture of
dichloropropanol comprises glycerol and at least one
nitrogen-containing compound, where specific low amount
of total content of the compound is expressed as
elemental nitrogen
DERWENT CLASS: A41; E19
INVENTOR: BALTHASART D; GILBEAU P
PATENT ASSIGNEE: (SOLV-C) SOLVAY SA; (SOLV-C) SOLVAY&CIE
COUNTRY COUNT: 123

PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN IPC
WO 2009077528	A1	20090625	(200947)*	EN	23[1]	
FR 2925045	A1	20090619	(200947)	FR		
TW 2009040487	A	20091001	(201015)	ZH		

<-

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
WO 2009077528	A1	WO 2008-EP67624	20081216
FR 2925045	A1	FR 2007-59891	20071217
TW 2009040487	A	TW 2008-148788	20081215

PRIORITY APPLN. INFO: FR 2007-59891 20071217

INT. PATENT CLASSIF.:

IPC ORIGINAL: C07C0029-00 [I,C]; C07C0029-62 [I,A]; C07C0029-76 [I,A];
C07C0031-00 [I,C]; C07C0031-22 [I,A]; C07D0301-26 [I,A];
C07D0303-08 [I,A]; C07C0029-00 [I,C]; C07C0029-00 [I,C];
C07C0031-00 [I,C]; C07C0031-00 [I,C]; C07C0031-22 [I,A];
C07C0031-36 [I,A]; C07D0301-00 [I,C]; C07D0303-00 [I,C];
C11B0001-00 [I,C]; C11B0001-06 [I,A]; C11C0003-00 [I,C];
C11C0003-10 [I,A]

ECLA: C07C0029-62; C07C0029-80; C07C0029-86; C07C0067-03+69/52

BASIC ABSTRACT:

WO 2009077528 A1 UPAB: 20090725

NOVELTY - A product comprises glycerol and at least one nitrogen-containing compound, where the total content of nitrogen-containing compound expressed as elemental nitrogen (N) is less than or equal to 1 g of nitrogen (N)/kg of product.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are included for the following:

(1) preparing the glycerol-based product involving: subjecting the seeds of a plant to a pressing operation so as to obtain an oil of plant

origin; subjecting the plant oil to a transesterification operation in the presence of methanol so as to obtain a product that contains glycerol and at least one nitrogen-containing compound, where the total content of nitrogen-containing compound expressed as elemental nitrogen (N) is greater than 1 g N/kg; and subjecting the glycerol-containing product to a supplementary step in which a fraction of the glycerol obtained in above step is subjected to at least one purification treatment so as to obtain a product that contains glycerol and at least one nitrogen-containing compound, where the total content of nitrogen-containing compound expressed as elemental nitrogen (N) is less than or equal to 1 g of nitrogen (N)/kg of product; and

(2) manufacturing dichloropropanol involving reacting the glycerol-containing product with a chlorinating agent.

USE - As glycerol-based product in the manufacture of dichloropropanol, which is intermediate for epichlorohydrin, epichlorohydrin elastomer (claimed) and epoxy resins.

ADVANTAGE - The product containing glycerol and a low content of nitrogen-containing product avoids the accumulation of nitrogen-containing products in the various steps of the process, preferably in the recycle streams, and in the purges of the streams.

The low content of nitrogen-containing compounds of the purges allows them to be treated in high-temperature oxidation (HTO) processes with a reduced production of nitrogen oxides. This makes it possible to reduce the size of an abatement unit for these nitrogen oxides at the outlet of the HTO process, or even to completely eliminate such a unit.

MANUAL CODE: CPI: A01-E07; A05-H04; E07-A03A; E10-E04C2; E10-E04F; E11-A01; E11-F08; E11-G04; N05-D; N05-E03; N07-D09; N07-F03; N07-F07

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication : **2 925 045**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **07 59891**

⑤① Int Cl⁸ : **C 07 C 31/22** (2006.01), C 11 B 1/06, C 11 C 3/10,
C 07 C 29/76, 31/36, C 07 D 303/08, 301/26

①⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②② Date de dépôt : 17.12.07.

③⑩ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : SOLVAY — BE.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 19.06.09 Bulletin 09/25.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑩ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦② Inventeur(s) : GILBEAU PATRICK et BALTHASART
DOMINIQUE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : SOLVAY.

⑤④ **PRODUIT A BASE DE GLYCEROL, PROCEDE POUR SON OBTENTION ET SON UTILISATION DANS LA
FABRICATION DE DICHLOROPROPANOL.**

⑤⑦ L'invention se rapporte à un produit à base de glycérol
comprenant au moins un composé azoté et dont la teneur
totale en composé azoté exprimée en azote élémentaire (N)
est inférieure ou égale à 1 g d'azote (N)/kg de produit, à un
procédé d'obtention du glycérol, et à son utilisation dans la
fabrication de dichloropropanol et de produits dérivés com-
me l'épichlorhydrine et des produits dérivés de l'épichlorhy-
drine.

FR 2 925 045 - A1



Produit à base de glycérol, procédé pour son obtention et son utilisation
dans la fabrication de dichloropropanol

La présente invention se rapporte à un produit à base de glycérol (1,2,3-propanetriol), à un procédé pour son obtention et à l'utilisation du produit dans la fabrication de dichloropropanol et de produits dérivés comme l'épichlorhydrine et les produit dérivés de l'épichlorhydrine.

5 Le dichloropropanol, par exemple, est un intermédiaire réactionnel dans la fabrication de l'épichlorhydrine et des résines époxy (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, 1992, Vol. 2, page 156, John Wiley & Sons, Inc.).

10 Selon des procédés connus, on peut obtenir le dichloropropanol notamment par hypochloration du chlorure d'allyle, par chloration de l'alcool allylique et par hydrochloration du glycérol. Ce dernier procédé présente l'avantage que le dichloropropanol peut être obtenu au départ de matières premières fossiles ou de matières premières renouvelables et il est connu que les ressources naturelles pétrochimiques, dont sont issues les matières fossiles, par exemple le pétrole, le
15 gaz naturel ou le charbon, disponibles sur la terre sont limitées.

Les procédés connus présentent le problème de conduire à l'accumulation de produits azotés dans différentes étapes du procédé de fabrication du dichloropropanol, plus particulièrement dans les flux de recyclage, et dans les purges desdits flux. Ces composés azotés contribuent à la formation d'oxydes d'azote (NOx) dans certains traitements desdits flux, tels que des oxydations à
20 haute température (OHT). La formation des NOx nécessite d'équiper ces opérations d'une unité d'abattement de ces NOx. En effet, les NOx contribuent à la formation des brouillards photochimiques (une forme significative de la pollution atmosphérique) et à la formation des pluies acides.

25 L'invention vise à remédier à ce problème en fournissant un nouveau produit contenant du glycérol qui ne conduit pas au problème précité lorsqu'il est utilisé dans un procédé de fabrication de dichloropropanol.

L'invention se rapporte donc à un produit contenant du glycérol et au moins un composé azoté et dont la teneur totale en composé azoté exprimée en
30 azote élémentaire (N) est inférieure ou égale à 1 g N/kg de produit.

L'azote moléculaire N₂ n'est pas un composé azoté selon l'invention.

Une des caractéristiques essentielle de l'invention réside dans la faible teneur en composés azotés du produit contenant le glycérol. L'avantage d'utiliser, pour la fabrication du dichloropropanol, un produit contenant du glycérol et une faible teneur en produit azoté selon l'invention, est d'éviter l'accumulation de produits azotés dans les différentes étapes du procédé, plus particulièrement dans les flux de recyclage, et dans les purges desdits flux. La faible teneur en composés azotés des purges permet leur traitement dans des procédés d'oxydation à haute température (OHT) avec une production réduite d'oxydes d'azote. Cela permet de réduire la taille d'une unité d'abattement des ces oxydes d'azote en sortie du procédé OHT, voire d'éliminer complètement une telle unité.

Dans le produit selon l'invention, la teneur en glycérol est généralement supérieure ou égale à 500 g de glycérol par kg de produit, de façon préférée supérieure ou égale à 750 g/kg, de façon plus préférée supérieure ou égale à 900 g/kg, de façon encore plus préférée supérieure ou égale à 950 g/kg et de façon tout particulièrement préférée supérieure ou égale à 990 g/kg.

Dans le produit selon l'invention, le composé azoté peut être un composé inorganique ou un composé organique. Par composé inorganique, on entend désigner les composés dont la molécule renferme ne renferme pas de liaison carbone-carbone ni de liaison carbone-hydrogène. Par composé organique, on entend désigner les composés dont la molécule renferme au moins une liaison carbone-carbone ou une liaison carbone-hydrogène.

Le composé inorganique azoté peut être sélectionné parmi l'ammoniac, l'hydrazine, les chloramines, les sels inorganiques d'ammonium, les nitrates, les nitrites, les cyanates, les isocyanates, les isothiocyanates métalliques ou d'ammonium, et leurs mélanges.

Le composé organique azoté peut être sélectionné parmi les composés azotés présents dans les cellules d'origine végétale, de préférence parmi les amines, l'urée, les protéines, les peptides, les acides aminés, les acides nucléiques, les glucosinolates et leurs produits de dégradation (isothiocyanates, thiocyanates, nitriles, oxazolidinethiones), les phospholipides azotés, la chlorophylle, la sinapine et leurs mélanges.

Des exemples de phospholipides contenant de l'azote sont la phosphatidyl choline, la phosphatidyl serine et la phosphatidyl éthanolamine.

Des exemples d'acides aminés libres ou pouvant entrer dans la composition de peptides ou de protéines sont l'alanine, l'arginine, l'acide

aspartique, la cystine, l'acide glutamique, la glycine, l'histidine, l'isoleucine, la leucine, la lysine, la méthionine, la phénylalanine, la proline, la sérine, la thréonine, le tryptophane, la tyrosine et la valine.

Des exemples de glucosinolates sont la sinigrine, la gluconapine, la
5 glucobrassicinapine, la glycorucine, la glucobertéroïne, la glucoraphanin, la glucoalyssin, la gluconasturtine, la progoitrine, la napoleiferine, la glucobrassicine et la néoglucobrassicine.

Le composé azoté peut provenir du procédé de fabrication du glycérol, et
par exemple des huiles végétales utilisées pour fabriquer le glycérol ou encore
10 d'inhibiteurs de corrosion de vapeur, certaines opérations de chauffage pouvant se faire par injection de vapeur vive dans les huiles ou le glycérol par exemple. Ces inhibiteurs de corrosion sont généralement l'hydrazine ou des amines, comme l'isopropylamine, par exemple.

Dans le produit selon l'invention, la teneur totale en composé azoté
15 exprimée en azote élémentaire est de préférence inférieure ou égale à 0,5 g N/kg, de façon plus préférée inférieure ou égale à 0,1 g N/kg, de façon encore plus préférée inférieure ou égale à 0,05 g N/kg, de façon toujours plus préférée inférieure ou égale à 0,03 g N/kg, et de façon tout particulièrement préférée inférieure ou égale à 0,01 g N/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou
20 égale à 0,1 mg N/kg.

Le produit à base de glycérol selon l'invention contient généralement des diols tels que décrits dans la demande FR 07/56125 au nom de SOLVAY SA, de la page 1, ligne 18, à la page 2, ligne 7.

Les diols sont de préférence choisis parmi le 1,2-éthanediol (éthylène glycol), le 1,2-propanediol (propylène glycol), le 1,3-propanediol, le 1,2-
25 butanediol, le 2,3-butanediol, le 1,4-butanediol ou un mélange d'au moins deux d'entre eux. Le 1,3-propanediol est particulièrement préféré.

Dans le produit à base de glycérol selon l'invention, la teneur en diol est généralement supérieure ou égale à 0,001 g diol/kg de produit et inférieure ou
30 égale à 100 g diol/kg de produit. Cette teneur est souvent inférieure ou égale à 90 g/kg, couramment inférieure ou égale à 50 g/kg, fréquemment inférieure ou égale à 10 g/kg, usuellement inférieure ou égale à 1 g/kg, communément inférieure ou égale à 0,5 g/kg et fréquemment inférieure ou égale à 0,2 g/kg. Cette quantité est souvent supérieure ou égale à 0,005 g/kg, fréquemment

supérieure ou égale à 0,01 g/kg, couramment supérieure ou égale à 0,04 g/kg et usuellement supérieure ou égale à 0,1 g/kg.

Le produit à base de glycérol selon l'invention contient généralement des éthers alkylés de glycérol tels que décrits dans la demande PCT/EP2007/055742 au nom de SOLVAY SA, de la page 2, ligne 6 à la page 3, ligne 25. Les éthers méthylés de glycérol sont préférés.

La teneur en éthers alkylés de glycérol est généralement inférieure ou égale à 90 g/kg, souvent inférieure ou égale à 50 g/kg, fréquemment inférieure ou égale à 10 g/kg, communément inférieure ou égale à 5 g/kg, usuellement inférieure ou égale à 1 g/kg, plus communément inférieure ou égale à 0,5 g/kg et plus fréquemment inférieure ou égale à 0,2 g/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,005 g/kg, fréquemment supérieure ou égale à 0,01 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,04 g/kg et plus fréquemment supérieure ou égale à 0,1 g/kg.

Le produit à base de glycérol selon l'invention peut également comprendre des mono alcools, tels que les mono alcools décrits dans la demande PCT/EP2007/055742 au nom de SOLVAY SA, de la page 3, lignes 26 à 31.

Ces mono alcools sont généralement présents en une teneur supérieure ou égale à 0,001 g/kg de produit, et souvent supérieure ou égale à 0,01 g/kg. Cette teneur est généralement inférieure à 20 g/kg de produit et souvent inférieure ou égale à 2 g/kg de produit.

Le produit à base de glycérol selon l'invention peut également comprendre de l'eau en une teneur généralement supérieure ou égale à 0,1 g/kg et inférieure ou égale à 100 g/kg. Cette quantité est souvent inférieure ou égale à 50 g/kg et de façon plus préférée inférieure ou égale à 20 g/kg.

Le produit à base de glycérol selon l'invention peut également comprendre des esters alkyliques d'acides gras, des esters de glycérol et des sels tels que décrits dans la demande PCT/EP2007/055742 au nom de SOLVAY SA, de la page 5, lignes 12 à 20.

Ces esters sont généralement présents en une teneur supérieure ou égale à 0,1 g/kg de produit, souvent supérieure ou égale à 1 g/kg et fréquemment supérieure ou égale à 5 g/kg. Cette teneur est généralement inférieure à 50 g/kg de produit, et souvent inférieure ou égale à 30 g/kg de produit et plus souvent inférieure ou égale à 10 g/kg de produit.

Ces sels sont généralement présents en une teneur supérieure ou égale à 0,0005 g/kg de produit, souvent supérieure ou égale à 0,001 g/kg et fréquemment supérieure ou égale à 0,01 g/kg. Cette teneur est généralement inférieure à 10 g/kg de produit, et souvent inférieure ou égale à 1 g/kg de produit et plus

5 souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg de produit.

Les diols, les éthers alkylés de glycérol, les mono alcools, l'eau, les esters alkyliques d'acides gras, les esters de glycérol et les sels, peuvent être des sous-produits des procédés de fabrication du glycérol, comme par exemple les

10 procédés conversion d'huiles ou de graisses d'origine animale ou végétale via des réactions de transestérification, de saponification ou d'hydrolyse.

L'invention se rapporte également à un procédé de préparation du produit contenant du glycérol et au moins un composé azoté et dont la teneur totale en composé azoté exprimée en azote élémentaire est inférieure ou égale à 1 g N/kg, comprenant les étapes suivantes :

- 15 a) on soumet des graines d'un végétal à une opération de pressage de façon à obtenir une huile d'origine végétale
- b) on soumet l'huile végétale à une opération de transestérification en présence de méthanol de façon à obtenir du glycérol contenant au moins un composé azoté et dont la teneur totale en composé azoté exprimée en azote élémentaire
- 20 est supérieure à 1 g N/kg
- c) on soumet le produit contenant du glycérol de l'étape b) à une étape supplémentaire (c) dans laquelle une fraction du glycérol obtenu à l'étape (b) est soumis au moins un traitement de purification de façon à obtenir un
- 25 produit contenant du glycérol et au moins un composé azoté et dont la teneur totale en composé azoté exprimée en azote élémentaire est inférieure ou égale à 1 g N/kg de produit.

Le traitement de l'étape c) peut être effectué sous pression réduite, et peut être sélectionné parmi les opérations d'évapoconcentration,

30 d'évapocristallisation, de distillation, de distillation fractionnée, de stripping et d'extraction liquide-liquide.

Par évapoconcentration, on entend désigner un procédé d'évaporation partielle du produit permettant de concentrer le produit résiduaire en espèces moins volatiles. Par évapocristallisation on entend désigner un procédé conduisant à cristalliser un composé en éliminant par vaporisation un composé

35 favorisant sa dissolution dans le milieu. Ces procédés sont décrits dans le « Perry's Chemical Engineers' Handbook » à la 11^{ème} section de la 7^{ème} édition.

Par distillation, on entend désigner le type de séparation classique en génie chimique et décrit par exemple dans le « Perry's Chemical Engineers' Handbook » à la 13^{ème} section de la 7^{ème} édition.

5 Par distillation fractionnée, on entend une suite de distillations où le distillat est prélevé en discontinu.

Par stripping, on entend désigner la séparation d'une substance par l'entraînement au moyen de la vapeur d'un corps pur. Dans le procédé selon l'invention, ce corps peut être n'importe quel composé inerte par rapport au glycérol tel que par exemple la vapeur d'eau, l'air, l'azote et le dioxyde de carbone.

10 Par extraction liquide-liquide on entend la mise en contact avec un solvant immiscible totalement ou partiellement approprié permettant d'extraire sélectivement les composés désirés éventuellement selon un processus à contre courant tels que décrits dans décrits le « Perry's Chemical Engineers' Handbook » à la 15^{ème} section de la 7^{ème} édition.

Les traitements de stripping, d'évapoconcentration, d'évapocristallisation, d'extraction liquide liquide et de distillation peuvent être combinés, par exemple dans une colonne de stripping surmontée d'un tronçon de distillation ou dans un évaporateur partiel alimentant une colonne de distillation ou en combinant une

20 extraction liquide-liquide, un stripping du solvant résiduaire contenu dans le flux enrichi en glycérine et une distillation du solvant enrichi en composés extraits.

Les diols, mono alcools et les éthers alkylés du glycérol sont récupérés dans la fraction distillée, évaporée ou strippée, le produit purifié à base de glycérol constitue une coupe intermédiaire du traitement de distillation, d'évaporation ou de stripping. La majeure partie des impuretés azotées

25 constituent le résidu du traitement.

Lorsque le traitement consiste une évaporation partielle du produit, la température de la zone riche en glycérine, est généralement supérieure ou égale à 0 °C, souvent supérieure ou égale à 80 °C et fréquemment supérieure ou égale à

30 100 °C. Cette température est généralement inférieure ou égale à 280 °C, souvent inférieure ou égale à 250 °C, et fréquemment inférieure ou égale à 200 °C. La température dans les zones appauvries en glycérine est généralement supérieure ou égale à -20 °C, de préférence supérieure ou égale à -10°C, de manière particulièrement préférée supérieure ou égale à 0 °C. Cette température

35 est généralement au plus égale à la température de la zone riche en glycérine, de

préférence inférieure d'au moins 5°C à cette température, de manière particulièrement préférée inférieure d'au moins 10°C à cette température.

- 5 Lorsque le traitement s'effectue par extraction liquide-liquide, la température est généralement supérieure ou égale à 20 °C, de préférence supérieure ou égale à 40°C, plus particulièrement supérieure ou égale à 50°C. Cette température est généralement inférieure ou égale à 200 °C, de préférence inférieure ou égale à 150 °C et de façon plus particulièrement préférée inférieure ou égale à 120 °C.

- 10 La pression du traitement, est généralement supérieure ou égale à 0,001 mbar. Cette pression est généralement inférieure ou égale à 1 bar, souvent inférieure ou égale à 0,5 bar, fréquemment inférieure ou égale à 0,3 bar et plus spécifiquement inférieure ou égale à 0,25 bar. Lorsque le traitement comprend une étape séparée d'évaporation, celle-ci est effectuée en général à une pression inférieure ou égale à 2 bar absolu, de manière préférée à une pression inférieure
15 ou égale à 1 bar absolu, de manière particulièrement préférée à une pression inférieure ou égale à 0,5 bar absolu. Elle est effectuée en général à une pression supérieure ou égale à 0,1 mbar, de préférence à une pression supérieure ou égale à 0,2 mbar. Lorsque l'étape d'évaporation est combinée à une étape de distillation ou de distillation fractionnée, elle est réalisée à une pression au moins
20 égale à la pression de l'étape réalisée à la plus basse pression, de préférence à une pression supérieure d'au moins 10 mbar à la pression de l'étape réalisée à la plus basse pression. L'étape de stripping est effectuée en général à une pression inférieure ou égale à 5 bar, de préférence inférieure ou égale à 2 bar.

- 25 Dans les traitements de distillation avec ou sans stripping, le taux de rebouillage est généralement supérieur ou égal 1 %, souvent supérieur ou égal à 5 % et fréquemment supérieur ou égal à 10 %. Ce taux de rebouillage est généralement inférieur ou égal à 99 % et souvent inférieur ou égal à 50 %. Par taux de rebouillage pour une distillation en continu, on entend le rapport entre le débit de la fraction vaporisée au bouilleur par le débit du résidu.

- 30 Par taux de rebouillage, pour une distillation fractionnée, en batch, on entend le rapport de la quantité vaporisée par rapport au résidu final.

La proportion de la fraction distillée est généralement inférieure ou égale à 300 g/kg, souvent inférieure ou égale à 100g/kg du produit à base de glycérol.

- 35 Le traitement de distillation, de distillation fractionnée ou de stripping peut être précédé ou suivi d'une opération qui peut par exemple, être une décantation, une centrifugation, une filtration, une adsorption ou un échange d'ions. Lorsque

c'est une décantation, l'opération peut-être améliorée par passage dans un coalesceur. L'opération d'adsorption est de préférence une opération d'adsorption sur charbon actif.

5 L'invention concerne aussi un procédé de fabrication de dichloropropanol dans lequel on fait réagir un produit contenant du glycérol et au moins un composé azoté et dont la teneur totale en composé azoté exprimée en azote élémentaire est inférieure ou égale à 1 g N/kg, avec un agent de chloration.

L'agent de chloration comprend généralement du chlorure d'hydrogène. Le chlorure d'hydrogène peut être du chlorure d'hydrogène gazeux, une solution 10 aqueuse de chlorure d'hydrogène ou un mélange des deux.

L'agent de chloration est tel que décrit dans la demande de brevet WO2005/054167, de la page 4, ligne 32, à la page 5, ligne 18, au nom de SOLVAY SA

15 La réaction avec l'agent de chloration peut être effectuée en présence d'un catalyseur, de préférence un acide carboxylique ou un dérivé d'acide carboxylique, tel que décrit dans la demande de brevet WO 2005/054167, de la page 6, ligne 24, à la page 7, ligne 35 au nom de SOLVAY SA,. Les acides succinique, glutarique, adipique, subérique, sébacique, dodécanoïque, citrique et butane tétracarboxylique et leurs dérivés tels que les chlorures d'acide, les 20 anhydrides, les esters et les sels, sont des exemples de catalyseurs. Les dérivés des acides carboxyliques contenant de l'azote, comme par exemple les amides et les nitriles, ne sont pas considérés comme des dérivés d'acide carboxylique pouvant servir de catalyseurs.

25 La réaction de chloration est de préférence réalisée dans un milieu réactionnel liquide.

La réaction de chloration peut être effectuée en présence d'un solvant. Le solvant ne comprend pas d'azote dans sa molécule.

30 Le dichloropropanol formé peut être séparé des autres constituants du milieu réactionnel par n'importe quel traitement de séparation, par exemple, par distillation, stripping, extraction ou adsorption. Après ce traitement, les autres constituants du milieu réactionnel peuvent être soumis à des traitements de séparation supplémentaires et/ou recyclés. Parmi les autres constituants du milieu réactionnel, on trouve des produits lourds, tels que par exemple différents isomères chlorés et/ou estérifiés d'oligomères de glycérol.

35 L'avantage d'utiliser pour la fabrication du dichloropropanol, un produit contenant du glycérol et une faible teneur en produit azoté selon l'invention, est

d'éviter l'accumulation de produits azotés dans les différentes étapes du procédé, plus particulièrement dans les flux de recyclage, et dans les purges desdits flux. La faible teneur en composés azotés des purges permet leur traitement dans des procédés d'oxydation à haute température (OHT) avec une production réduite d'oxydes d'azote. Cela permet de réduire la taille d'une unité d'abattement des ces oxydes d'azote en sortie du procédé OHT, voire d'éliminer complètement une telle unité.

Les oxydes d'azote, en particulier NO et NO₂, peuvent se combiner avec les composés organiques volatils (VOCs) en présence de la lumière solaire pour former un brouillard photochimique, une forme significative de pollution atmosphérique, particulièrement en été. Ces oxydes d'azote peuvent aussi se dissoudre dans l'humidité atmosphérique pour former de l'acide nitrique, un composant des pluies acides.

L'invention concerne aussi un procédé dans lequel on soumet le dichloropropanol obtenu selon le procédé de fabrication du dichloropropanol selon l'invention à une réaction de déshydrochloration, de façon à obtenir de l'épichlorhydrine.

Dans ce procédé, une autre partie du dichloropropanol peut être obtenue par un procédé autre que la chloration du glycérol. Ce procédé peut être choisi parmi les procédés d'hypochloration du chlorure d'allyle et de chloration de l'alcool allylique.

L'invention concerne finalement un procédé de fabrication dans lequel on soumet l'épichlorhydrine obtenue dans le procédé de fabrication de l'épichlorhydrine selon l'invention à une réaction avec :

- 25 • au moins un composé contenant au moins un atome d'hydrogène actif, de façon à obtenir un dérivé époxy, par exemple une résine époxy, un éther de glycidyle ou un ester de glycidyle, ou
- de l'ammoniac, une amine, un polyaminoamide ou une polyimine, de façon à obtenir un agent de coagulation, ou
- 30 • une polyamine, un polyamide ou un polyaminoamide, de façon à obtenir une résine résistante à l'eau pour le traitement du papier, ou
- une amine ou un sel d'amine, de façon à obtenir, un agent de cationisation, ou
- un composé sélectionné parmi l'acide phosphorique, un sel de l'acide phosphorique, un oxychlorure de phosphore, un ester de l'acide phosphorique,
- 35 un acide phosphonique, un ester d'un acide phosphonique, un sel d'un acide phosphonique, un acide phosphinique, un ester d'un acide phosphinique, un

sel d'un acide phosphinique, une phosphine oxide, une phosphine, de façon à obtenir un retardateur de flamme, ou

- un monoalcool contenant de 12 à 16 atomes de carbone ou une amine sélectionnée parmi les alkylamines linéaires, les alkylamines branchées, les cycloalkylamines, les alkoxyamines, les amino alcools, les amines cycliques contenant au moins un atome d'azote dans une structure cyclique, une alkylenediamine, une polyétherdiamine, une polyalkylène polyamine, de façon à obtenir des auxiliaires entrant dans la composition de détergents, ou
- un oxyde d'alkylène, un oxyde de phénylène ou à une réaction avec un oxyde d'alkylène, un oxyde de phénylène et un éther de glycidyle ou à une réaction d'homopolymérisation de façon à obtenir un élastomère d'épichlorhydrine.

Exemple 1 (conforme à l'invention)

La figure 1 représente un schéma particulier d'installation qui a été utilisé pour appliquer le procédé de production de dichloropropanol suivant l'invention.

- Un réacteur (4) a été alimenté en continu, à 117°C et à 1,14 bar de pression absolue, avec du glycérol contenant 0,02 g N/kg par la ligne (1), un flux de chlorure d'hydrogène par la ligne (2) et un flux de catalyseur par la ligne (3). Une colonne de distillation (6) a été alimentée via la ligne (5) par une phase gazeuse produite par le réacteur (4) ; le résidu de la colonne (6) a été recyclé par la ligne (8) au réacteur (4). Le flux de production (7) contient la majorité de l'eau produite par le procédé et une première partie de la production de dichloropropanol. Une purge liquide a été soutirée du réacteur (4) par la ligne (9) et a alimenté un évaporateur (10) où une opération d'évaporation partielle du mélange a été réalisée par chauffage ; la phase gazeuse qui contient la majorité du chlorure d'hydrogène et de l'eau du flux (9) a été recyclée via la ligne (11) au bas de la colonne (6). Une colonne de stripping (13) a été alimentée par la phase liquide venant de l'évaporateur (10) par la ligne (12) et par un flux d'azote introduit par la ligne (16) ; une deuxième partie de la production de dichloropropanol est collectée en tête de la colonne (13) via la ligne (14) et le résidu de la colonne (13) a été recyclé au réacteur (4) par la ligne (15). Une purge du mélange circulant dans la ligne (15) a été effectuée de manière discontinue par la ligne (17). La teneur en azote de la purge est de 0,12 g N/kg.

RE V E N D I C A T I O N S

1. Produit contenant du glycérol et au moins un composé azoté et dont la teneur totale en composé azoté exprimée en azote élémentaire (N) est inférieure ou égale à 1 g d'azote (N)/kg de produit.
- 5 2. Produit selon la revendication 1 dont la teneur totale en composé azoté exprimée en azote élémentaire (N) est inférieure ou égale à 0,03 g d'azote (N)/kg de produit.
3. Produit selon la revendication 1 ou 2 comprenant du glycérol en une teneur supérieure ou égale à 500 g/kg de produit.
- 10 4. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel le composé azoté est sélectionné parmi les composés azotés présents dans les cellules d'origine végétale.
- 15 5. Produit selon la revendication 4 dans lequel le composé azoté est un composé organique sélectionné parmi les amines, l'urée, les protéines, les peptides, les acides aminés, les acides nucléiques, les glucosinolates et leurs produits de dégradation (isothiocyanates, thiocyanates, nitriles, oxazolidinethiones), les phospholipides azotés, la chlorophylle, la sinapine, et leurs mélanges.
- 20 6. Procédé de préparation du produit à base de glycérol conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 5, comprenant les étapes suivantes :
- a) on soumet des graines d'un végétal à une opération de pressage de façon à obtenir une huile d'origine végétale
- b) on soumet l'huile végétale à une opération de transestérification en présence de méthanol de façon à obtenir un produit contenant du glycérol et au moins un composé azoté et dont la teneur totale en composé azoté exprimée en azote élémentaire (N) est supérieure à 1 g N/kg
- 25 c) on soumet le produit contenant du glycérol de l'étape b) à une étape supplémentaire dans laquelle une fraction du glycérol obtenu à l'étape b) est soumise à au moins un traitement de purification de façon à obtenir un
- 30 produit contenant du glycérol et au moins un composé azoté et dont la teneur

totale en composé azoté exprimée en azote élémentaire (N) est inférieure ou égale à 1 g d'azote (N)/kg de produit.

- 5 7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le traitement de purification est effectué éventuellement sous pression réduite, et est sélectionné parmi les opérations d'évapoconcentration, d'évapocristallisation, de distillation, de distillation fractionnée, de stripping et d'extraction liquide-liquide.

8. Procédé de fabrication de dichloropropanol dans lequel on fait réagir un produit contenant du glycérol conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 5, avec un agent de chloration.

- 10 9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel on soumet le dichloropropanol à une réaction de déshydrochloration de façon à obtenir de l'épichlorhydrine.

10. Procédé selon la revendication 9 dans lequel on soumet l'épichlorhydrine obtenue à une réaction avec :

- 15
- au moins un composé contenant au moins un atome d'hydrogène actif, de façon à obtenir un dérivé époxy, par exemple une résine époxy, un éther de glycidyle et un ester de glycidyle, ou
 - de l'ammoniac, une amine, un polyaminoamide ou une polyimine, de façon à obtenir un agent de coagulation, ou
- 20
- une polyamine, un polyamide ou un polyaminoamide, de façon à obtenir une résine résistante à l'eau pour le traitement du papier, ou
 - une amine ou un sel d'amine, de façon à obtenir, un agent de cationisation, ou
- 25
- un composé sélectionné parmi l'acide phosphorique, un sel de l'acide phosphorique, un oxychlorure de phosphore, un ester de l'acide phosphorique, un acide phosphonique, un ester d'un acide phosphonique, un sel d'un acide phosphonique, un acide phosphinique, un ester d'un acide phosphinique, un sel d'un acide phosphinique, une phosphine oxide, une phosphine, de façon à obtenir un retardateur de flamme, ou
- 30
- un monoalcool contenant de 12 à 16 atomes de carbone ou une amine sélectionnée parmi les alkylamines linéaires, les alkylamines branchées, les

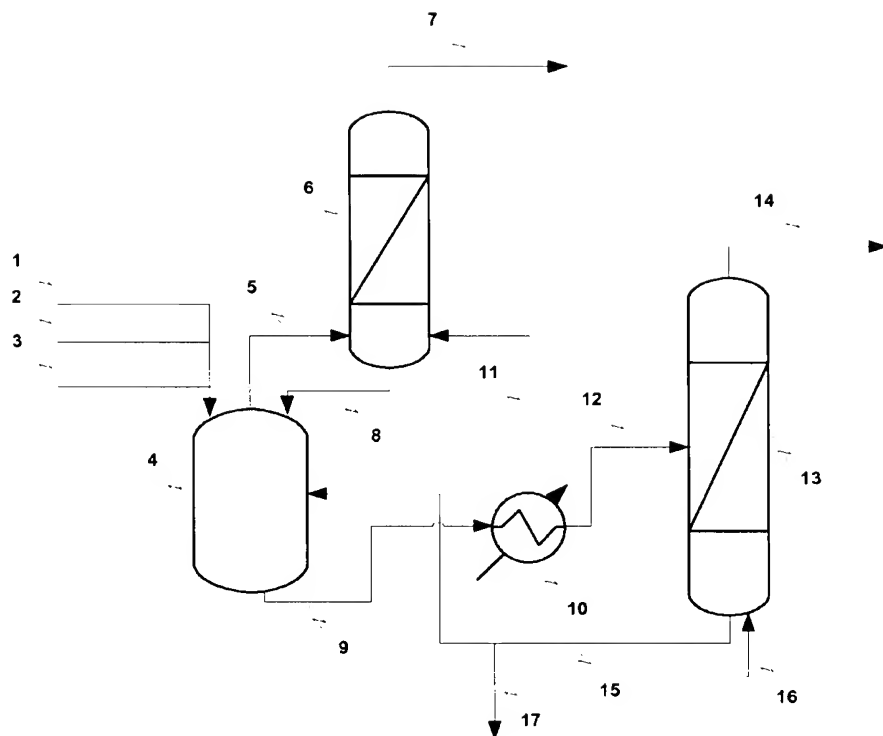
- 13 -

cycloalkylamines, les alkoxyamines, les amino alcools, les amines cycliques contenant au moins un atome d'azote dans une structure cyclique, une alkylenediamine, une polyétherdiamine, une polyalkylènepolyamine, de façon à obtenir un auxiliaire entrant dans la composition de détergents, ou

- 5 • un oxyde d'alkylène, un oxyde de phénylène ou à une réaction avec un oxyde d'alkylène, un oxyde de phénylène et un éther de glycidyle ou à une réaction d'homopolymérisation, de façon à obtenir un élastomère d'épichlorhydrine.

1/1

Figure 1





RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 701402
FR 0759891

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 1 752 435 A (SOLVAY [BE]) 14 février 2007 (2007-02-14) * le document en entier * -----	1-10	C07C31/22 C11B1/06 C11C3/10 C07C29/76
X	WO 2006/100314 A (SOLVAY [BE]; KRAFFT PHILIPPE [BE]; GILBEAU PATRICK [BE]; BALTHASART DO) 28 septembre 2006 (2006-09-28) * le document en entier * -----	1-10	C07C31/36 C07D303/08 C07D301/26
X	US 7 126 032 B1 (AIKEN JOHN E [US]) 24 octobre 2006 (2006-10-24) * colonne 2, ligne 56 - ligne 67 * -----	1-5	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
23 septembre 2008		Bedel, Christian	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0759891 FA 701402**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **23-09-2008**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1752435	A	14-02-2007	EP	1772446 A1	11-04-2007
			EP	1770081 A1	04-04-2007
			EP	1760060 A1	07-03-2007
			EP	1752436 A1	14-02-2007
			EP	1775278 A1	18-04-2007

WO 2006100314	A	28-09-2006	AR	056492 A1	10-10-2007
			AR	056493 A1	10-10-2007
			AR	054758 A1	18-07-2007
			CA	2608715 A1	28-09-2006
			CA	2608719 A1	28-09-2006
			CA	2608720 A1	28-09-2006
			CA	2608722 A1	28-09-2006
			CA	2608723 A1	28-09-2006
			CA	2608725 A1	12-10-2006
			CA	2608732 A1	12-10-2006
			CA	2608816 A1	12-10-2006
			CA	2608937 A1	28-09-2006
			CA	2608946 A1	28-09-2006
			CA	2608953 A1	28-09-2006
			CA	2608956 A1	28-09-2006
			CA	2608961 A1	28-09-2006
			WO	2006100311 A2	28-09-2006
			WO	2006100312 A2	28-09-2006
			WO	2006100313 A2	28-09-2006
			WO	2006100315 A2	28-09-2006
			WO	2006100316 A1	28-09-2006
			WO	2006100317 A1	28-09-2006
			WO	2006106153 A2	12-10-2006
			WO	2006100318 A2	28-09-2006
			WO	2006100319 A1	28-09-2006
			WO	2006100320 A2	28-09-2006
			WO	2006106154 A1	12-10-2006
			WO	2006106155 A2	12-10-2006
			KR	20080019005 A	29-02-2008
			KR	20080037613 A	30-04-2008
			KR	20080019006 A	29-02-2008
			KR	20080036553 A	28-04-2008
			KR	20080036554 A	28-04-2008
			KR	20080037615 A	30-04-2008
			KR	20080037616 A	30-04-2008
			KR	20080019007 A	29-02-2008
			KR	20080036555 A	28-04-2008
			KR	20080019008 A	29-02-2008
			KR	20080019009 A	29-02-2008
			KR	20080019010 A	29-02-2008

EPO FORM P0485

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0759891 FA 701402

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 23-09-2008

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2006100314 A	KR	20080037618 A	30-04-2008
	US	2008161613 A1	03-07-2008
	US	2008194884 A1	14-08-2008
	US	2008200642 A1	21-08-2008
	US	2008194849 A1	14-08-2008
	US	2008194847 A1	14-08-2008
	US	2008194850 A1	14-08-2008
	US	2008194851 A1	14-08-2008
	US	2008194848 A1	14-08-2008

US 7126032	B1	24-10-2006	AUCUN

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82